



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 101 23 585 C 1**

⑥ Int. Cl.⁷:
C 25 C 5/00

DE 101 23 585 C 1

⑪ Aktenzeichen: 101 23 585.2-24
⑫ Anmeldetag: 15. 5. 2001
⑬ Offenlegungstag: -
⑭ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 12. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE	⑯ Erfinder: Bingel, Ulrich, Dipl.-Ing. (FH), 73457 Essingen, DE
⑯ Vertreter: PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336 München	⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 40 18 360 C1 AT 1 82 235 JP 47021370 A (abstract) STNC [online] [rech. am 04.12.2001]. In: WPIDS ABC Technik und Naturwisse- nschaft. Bd. 2 L-Z. Frankfurt/Main und Zürich: Verlag Härtel Deutsch, 1970, S. 1050; NEUMÜLLER, O.-A.: Basis - Römpf Taschenlexikon der Chemie, ihrer Randgebiete und Hilfswissen- schaften, Band 1, A-L, 1. Aufl. 1997, S. 42; SCHATT, Werner, WORCH, Hartmut, Werkstoffwissenschaft, 8. neubearb. Aufl. Stuttgart: Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, 1996, S. 406;
<hr/>	

⑮ Verfahren zur Herstellung von aufschäumbaren Metallen oder Metallschäumen

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung von aufschäumbaren Metallen oder Metall-
schäumen, wobei in einem galvanischen Elektrolyt ein
Treibmittel suspendiert wird und das Metall mit diesem
Elektrolyt galvanisch auf einem Substrat abgeschieden
wird.

DE 101 23 585 C 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von aufschäumbaren Metallen oder Metallschäumen. Derartige Metallschäume, insbesondere Aluminiumschäume, werden in der Luft- und Raumfahrttechnik als Leichtgewichtstrukturen eingesetzt. Auch im Automobilbereich sowie im Maschinenbau werden solche Aluminiumschäume als Leichtgewicht- und Dämmstrukturen eingesetzt.

[0002] Im Symposium "Metallschäume", 06.-07.03.1997, Bremen, MIT-Verlag, S. 3-13, stellt J. Baumeister die nach dem Stand der Technik üblichen Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen vor. Dies sind insbesondere die Herstellung aus einer Metallschmelze, das Aufschäumen einer partikelverstärkten MMC-Schmelze durch Einblasen von Gas, der eutektische Zerfall einer mit Wasserstoff angereicherten Schmelze bzw. die Herstellung durch Sintern eines mit einem Treibmittel versetzten und kompaktierten Metallpulvers. Als Abscheidetechniken beschreibt diese Schrift die elektrochemische Beschichtung eines offenporigen organischen Trägerschaums mit einem Metall. Durch nachträgliche Wärmebehandlung wird der organische Trägerschaum zersetzt, so daß die metallische Beschichtung als Abbild des ursprünglichen Kunststoffschaumes erhalten wird.

[0003] Auch die DE 40 18 360 C1 zeigt ein Verfahren zum Herstellen von Metallschäumen, bei dem eine Mischung aus einem zu schäumenden Metallpulver und einem gasabspaltenden Treibmittelpulver heiß kompaktiert wird und anschließend zum Aufschäumen auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels, vorzugsweise im Temperaturbereich des Schmelzpunktes des zu verwendenden Metalles, temperiert wird. Hierdurch wird ein Aufschäumen des Metalles bewirkt, so daß nach anschließendem Abkühlen ein aufgeschäumter Metallkörper erhalten wird.

[0004] Wesentlich bei dem Aufschäumen von Metall mittels eines Treibmittels durch Temperierung ist, daß für eine optimale Schaumbildung, d. h. eine homogene Verteilung und gleichmäßige Gestalt der Hohlräume/Blasen die Temperatursteuerung, insbesondere Aufheizphase, Haltephase und Abkühlphase, dem Metallsystem angepaßt wird. Weiterhin ist darauf zu achten, daß das Treibmittel möglichst homogen in dem kompaktierten Metallpulver vorliegt und ein Treibmittel gewählt wird, das bei einer zum Schmelzpunkt der Metallschicht passenden Temperatur ein Gas freisetzt. Dies bedeutet, daß das Zersetzungstemperaturintervall für die Gasfreisetzung sich mit dem Schmelztemperaturintervall des Metallpulvers überschneiden sollte. Dies ist beispielsweise für die Kombination aus Aluminium als aufzuschäumendes Metall und Titanhydrid als Treibmittel mit einer Schäumtemperatur von ca. 700°C der Fall.

[0005] Nachteilig an diesem pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren für Metallschäume ist, daß die Form des Metallschaums nur schwer beeinflußt werden kann. Insbesondere ist eine Strukturierung des Metallschaums bzw. eine mehrschichtige Abfolge von geschäumten und ungeschäumten Metallen nur sehr schwer herzustellen.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem auf einfache, extrem homogene und strukturierbare Weise aufzuschäumbare Metalle oder Metallschäume hergestellt werden können.

[0007] Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den abhängigen Ansprüchen gegeben.

[0008] Erfindungsgemäß wird das aufzuschäumende Me-

tall nicht mehr pulvermetallurgisch auf eine Unterlage aufgebracht, sondern galvanisch auf einem Substrat abgeschieden. Durch die erfindungsgemäße Mitabscheidung von Treibmittel in die so erzeugte galvanische Metallmatrix ist es nunmehr möglich, die Ausgangsmatrix für einen Metallschäumherzustellen. Hierzu können im Prinzip nunmehr sämtliche galvanisch abscheidbaren Metalle oder Legierungen (protisch oder aprotisch bzw. Salzschnelzen) verwendet werden. Bei den Treibmitteln liegen keine Einschränkungen vor. Sofern ein Treibmittel sich mit einem bestimmten Elektrolyt nicht verträgt, kann das Treibmittel auch in gekapselter Form in dem Elektrolyt suspendiert werden.

[0009] Beispielsweise reagieren Hydride mit Wasser und können daher nicht ungeschützt in wässrigen Elektrolyten eingesetzt werden. Die Hydrid-Partikel müssen mit einem wasserundurchlässigen Film (z. B. Sol-Gel-Schicht) oder Polymerfilm geschützt werden.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer extrem homogenen Verteilung des Treibmittels in dem Metall und folglich zu sehr homogenen, gleichmäßigporigen Metallschäumen, wenn diese anschließend zum Aufschäumen wärmebehandelt werden. Es ist insbesondere möglich, Schichtsysteme herzustellen, indem galvanisch Schichten mit Treibmittel und Schichten ohne Treibmittel aufeinanderfolgend abgeschieden werden. Dies kann beispielsweise für eine Abfolge aus Ni/Al (schäumbar)/Ni... oder dergleichen erfolgen.

[0011] Es ist weiterhin möglich, beispielsweise durch herkömmliche Verfahren wie LIGA-Technik bzw. Leiterplattentechnik nunmehr schäumbare Mikrostrukturen abzuscheiden. Die selektive Abscheidung von Metallschäumstrukturen und -schichten ermöglicht es, beliebige Formen zu realisieren.

[0012] Mittels Galvanoformung können nunmehr auch dünnwandige selbsttragende Strukturen mit Metallschäumen hergestellt werden.

[0013] Im folgenden werden einige Beispiele erfindungsgemäßer Verfahren und hierdurch hergestellter Metallschäume beschrieben.

[0014] Es zeigen:

[0015] Fig. 1 die galvanische Abscheidung schäumbarer Metalle;

[0016] Fig. 2 bis 5 durch das erfindungsgemäße Verfahren abgeschiedene Schichten; und

[0017] Fig. 6 die Herstellung von Sandwich-Strukturen.

[0018] Fig. 1 zeigt die galvanische Abscheidung schäumbarer Metalle. Hierzu werden herkömmlicherweise die Metalle als Metallsalze in einem Lösemittel (normalerweise Wasser) bei protischen Systemen, bei nichtwässrigen Systemen (aprotisch) in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran, gelöst. Dem so entstandenen Elektrolyt können weitere Zusätze wie Leitsalze, Netzmittel und/oder organische Verbindungen wie Glanzbildner oder Einebner zugesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Abscheidung aus Salzschnelzen, wobei hier als Elektrolyt herkömmlicherweise meist eine eutektische Salzschnelze verwendet wird. Mit protischen Systemen können beispielsweise die Metalle Cu, Ni, Cr, Ag, Au, Zn, Sn, Pb und deren Legierungen abgeschieden werden. Mit aprotischen Systemen können die Metalle Al, Mg, Be, W und deren Legierungen abgeschieden werden. Mit Salzschnelzen können die Metalle Pt und Al und ihre Legierungen abgeschieden werden.

[0019] Erfindungsgemäß wird nun den Elektrolyten ein Treibmittel in Form von Feststoffteilchen (Dispersoide) hinzugefügt und diese in Schwebé (Dispersion) gehalten. Dies erfolgt indem entweder Teilchen mit einer Größe verwendet werden, die stabil in Dispersion in dem Elektrolyt vorliegen,

beispielsweise mit einem Durchmesser zwischen 1 nm und 1 mm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 100 μm . Weitere Maßnahmen zur Stabilisierung der Dispersion ist die Zugabe von Netzmittel und eine gute Hydrodynamik, die beispielsweise durch Lufteinblasung, Elektrolytumwälzung oder Ultraschall erzeugt werden kann.

[0020] Diese Dispersoide werden nun bei der galvanischen Abscheidung homogen in die galvanische Schicht eingebaut. Wesentlich ist dabei, daß als Treibmittel ein Treibmittel gewählt wird, das bei einer zum Schmelzpunkt der Metallschicht passenden Temperatur ein Gas freisetzt, wie oben zum Stand der Technik bereits beschrieben wurde.

[0021] Fig. 1 zeigt nun ein galvanisches Bad 1 mit einem Elektrolyt 2, in dem eine Kathode 3 und eine Anode 4 eingetaucht sind. Das Substrat wird dabei als Kathode geschaltet. Nunmehr wird über die Spannungsquelle 5 eine Spannung an die Kathode 3 und die Anode 4 gelegt, wodurch nun die Elektronen das Metallsalz zu Metall reduzieren. Als Anode 4 wird ein entsprechender metallischer Festkörper, z. B. Kupfer bei einer Kupferabscheidung, verwendet und als Anode geschaltet.

[0022] Fig. 1 zeigt weiterhin einen Rührer 6, der in dem Elektrolyt 2 eingetaucht ist und die Treibmittelpartikel in dem Elektrolyt 2 in Schweben (Dispersion) hält.

[0023] Als Beispiele für den Dispersionselektrolyt (2) wurden folgende Beispiele getestet:

- a) 3 mol/l AlCl_3
- 1 mol/l LiAlH_4 ;
- Tetrahydrofuran als Lösungsmittel
- T = Raumtemperatur
- 0,1 bis 10 g/l Titanhydrid
- b) $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 50–60 g/l
- H_2SO_4 : 30–75 g/l
- c) Cl^- : 10–60 mg/l
- Netzmittel, Glanzbildner
- T = 20–45°C
- 0,1–10 g/l Chromnitrid.

[0024] Mit Hilfe des Elektrolyts a) kann eine schäumbare Al-Schicht abgeschieden werden, wobei Titanhydrid als Treibmittel wirkt. Zum Aufschäumen wird dann für ca. 10 Minuten bei 700°C die Schicht temperiert.

[0025] Zur Abscheidung einer aufschäumbaren Kupferschicht wird der Elektrolyt b) verwendet, wobei Chromnitrid als Treibmittel wirkt. Zum Aufschäumen wird dann anschließend nach Abscheiden der Schicht diese Schicht für ca. 10 Minuten auf 1200°C temperiert.

[0026] In den Fig. 2 bis 5 sind galvanisch hergestellte schäumbare bzw. aufgeschäumte Metallschichten dargestellt.

[0027] Fig. 2 zeigt eine galvanisch hergestellte Aluminiumdispersionsschicht, die Titanhydrid als Dispersoid enthält.

[0028] Fig. 3 zeigt den aus einer gemäß Fig. 2 dargestellten Dispersionsschicht erzeugten Aluminiumschaum, wobei das Aufschäumen durch Tempern bei 700°C für 10 Minuten erfolgte.

[0029] Fig. 4 zeigt einen Kupferschaum, der aus einer – wie oben dargestellt – hergestellten Kupferdispersionsschicht durch Tempern bei 1200°C für 10 Minuten hergestellt wurde.

[0030] Fig. 5 zeigt eine galvanisch abgeschiedene Kupferdispersionsschicht, die mit einem schwefelsauren Kupferelektrolyt und Chromnitrid (CrN) als Dispersoid, wie oben dargestellt, hergestellt wurde.

[0031] Fig. 6 zeigt in ihren Teilbildern 6A bis 6E die Herstellung von Keramik-Aluminiumschaum-Verbundwerk-

stoffen. Derartige Verbundschichten lassen sich wie folgt herstellen:

Hierzu werden in der Galvanoformung selbsttragende Metallschichten 8 abgeschieden, die nach der Abscheidung von 5 ihrem Substrat 7 (oder einer Urform 8) getrennt werden. Zur Unterstützung der Trennung werden Trennschichten eingesetzt, die die Haftfestigkeit zwischen Substrat und Schicht reduzieren.

[0032] Eine Alternative ist die Abscheidung auf einem 10 dünnen Kupfersubstrat 7, das nach der Abscheidung von z. B. Aluminium 8 mittels Salpetersäure wieder aufgelöst wird. Kupfer löst sich auf, Aluminium wird nicht angegriffen, so daß man wieder eine freie selbsttragende Aluminium-Struktur hat. Diese wird nun beidseitig eloxiert und anschließend temperiert.

[0033] Fig. 6a zeigt eine Aluminium-Dispersionsschicht 8 auf einem Substrat 7. Die Dispersionsschicht enthält als Treibmittel Titanhydrid.

[0034] Fig. 6b zeigt dieselbe Struktur, jedoch nach Anodisieren (Eloxieren) der Oberfläche der Dispersionsschicht 8 20 zu einer keramikähnlichen Aluminiumoxydschicht 9.

[0035] Fig. 6c zeigt eine entsprechende Struktur, bei der das Substrat nachträglich abgelöst wurde und auch die vorher mit dem Substrat verbundene Oberfläche der Dispersionsschicht durch Anodisieren mit einer Aluminiumoxid- 25 schicht 9 versehen wurde.

[0036] Fig. 6d bzw. 6e zeigen dieselbe Struktur wie Fig. 6b bzw. 6c, jedoch nach anschließender Temperung für 10 Minuten bei 700°C. Dabei bildet die Dispersionsschicht 8 30 eine Aluminiumschaumschicht 10 aus, während die Oxidschicht 9 erhalten bleibt. Dadurch ist eine Schichtfolge Substrat 7, Metallschaum 10, Metallschicht 9 entstanden.

[0037] In entsprechender Weise können auch die einzelnen Metallschichten strukturiert werden. So kann beispielsweise durch Aufbringen von Masken lediglich in bestimmten Bereichen des Substrates 7 eine Dispersionsschicht abgeschieden werden, so daß sich auch nur dort nach dem Tempern eine Metallschaumschicht bildet. In entsprechender Weise können auch eine Abfolge von Dispersionsschichten und reinen Metallschichten auf einem Substrat galvanisch aufgebracht werden, so daß sich nach einem Tempern und Aufschäumen eine beliebige Abfolge von Metallschaumschichten und Metallschichten, beispielsweise in Sandwich-Bauweise, ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von durch Wärmebehandlung aufschäumbaren Metallen oder Metallschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß in einem galvanischen Elektrolyt ein bei Wärmebehandlung gasabspaltendes Treibmittel suspendiert wird und

das Metall mit diesem Elektrolyt galvanisch auf einem Substrat abgeschieden wird.

2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel dem Elektrolyt als reines Pulver oder in gekapselter Form zugesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelpartikel während der Abscheidung in dem Elektrolyt in Schweben gehalten werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelpartikel durch Erzeugung einer Hydrodynamik in dem Elektrolyt in Schweben gehalten werden.

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, da-

durch gekennzeichnet, daß die Hydrodynamik durch Lufteinblasung in den Elektrolyt, durch Elektrolytumwälzung und/oder Ultraschallbeaufschlagung des Elektrolyts erzeugt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyt Netzmittel, Leitsalze und/oder organische Verbindungen wie Glanzbildner, Einebner oder dergleichen zugesetzt werden. 5

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel als Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 1 mm suspendiert wird. 10

8. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel als Partikel mit einem Durchmesser zwischen 10 nm und 100 µm suspendiert wird. 15

9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel als Partikel mit einem Durchmesser zwischen 100 nm und 10 µm suspendiert wird. 20

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt ein protisches System, ein aprotisches System oder eine Salzschnmelze verwendet wird. 25

11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Wasser, organische Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder eine eutektische Salzschnmelze verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Metallschicht anschließend aufgeschäumt wird. 30

13. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit der abgeschiedenen aufschäumbaren Metallschicht anschließend temperiert wird. 35

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Cu, Ni, Co, Cr, Fe, Ag, Au, Zn, Sn, Pb oder Legierungen hiervon abgeschieden werden. 40

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Al, Mg, Be, W, Mo, Ta oder Legierungen hiervon abgeschieden werden. 45

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Pt, Al oder Legierungen hiervon abgeschieden werden.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel Titanhydridpartikel suspendiert werden. 50

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit der abgeschiedenen aufschäumbaren Metallschicht anschließend bei ca. 700°C temperiert wird.

55

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

60

65

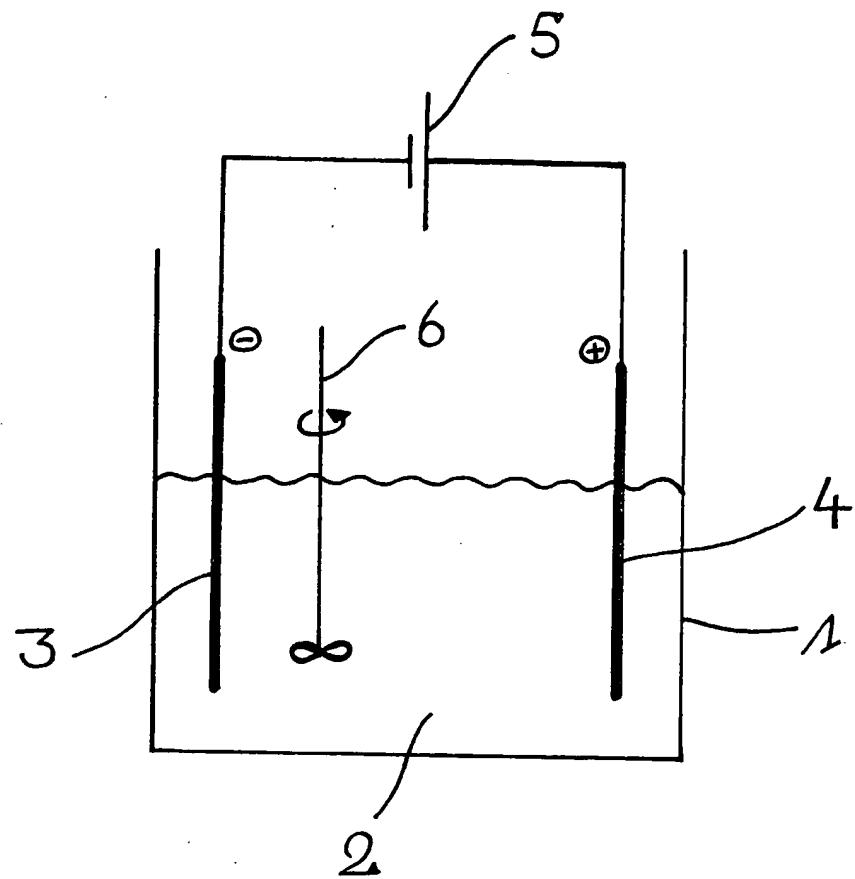


Fig. 1

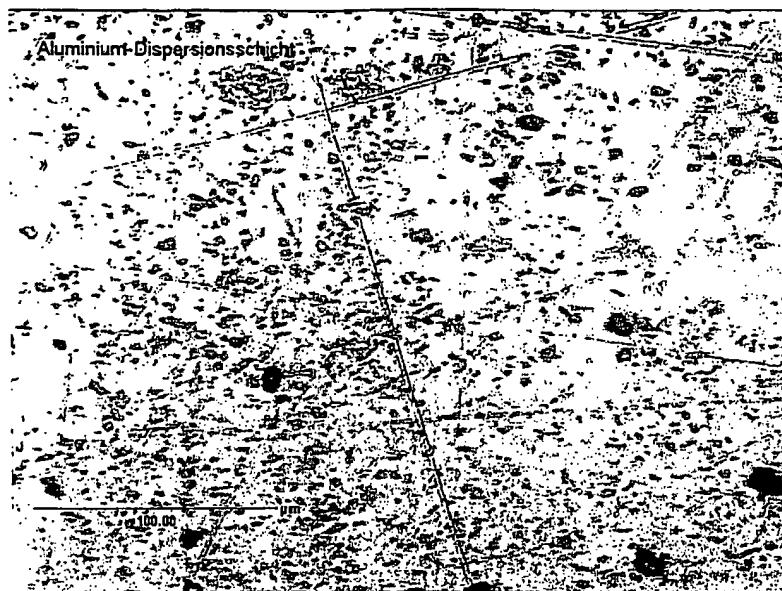


Fig. 2

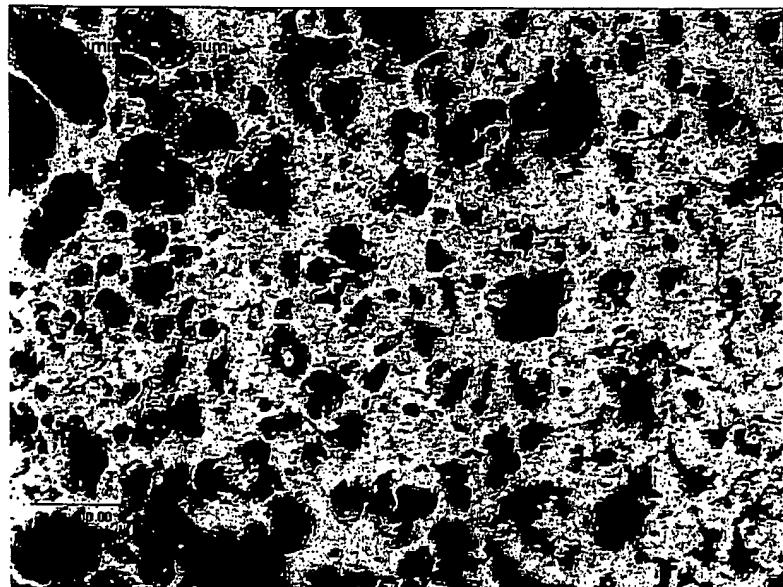


Fig. 3

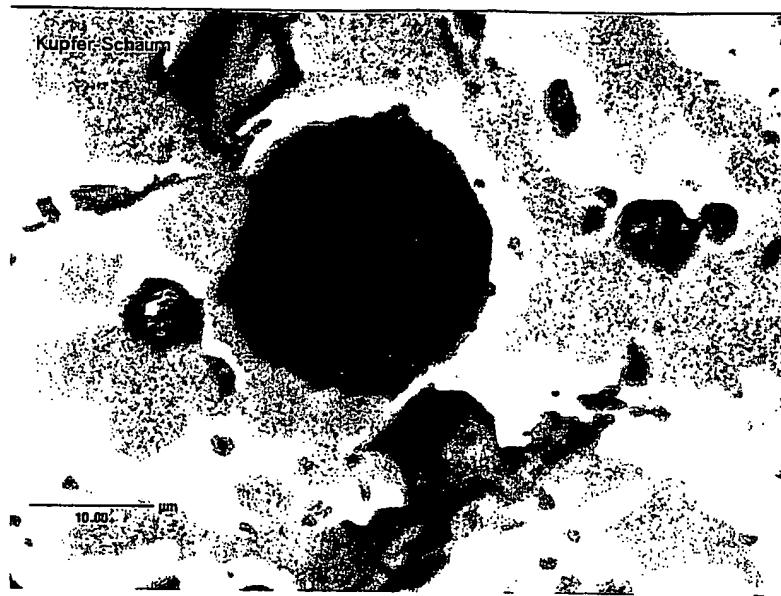


Fig. 4

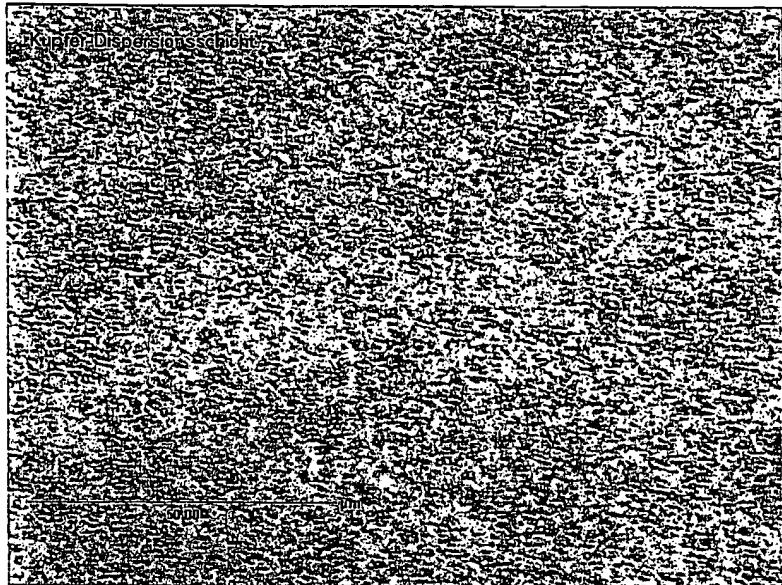


Fig. 5

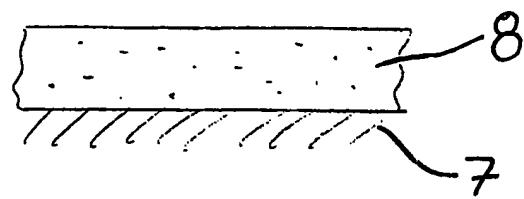
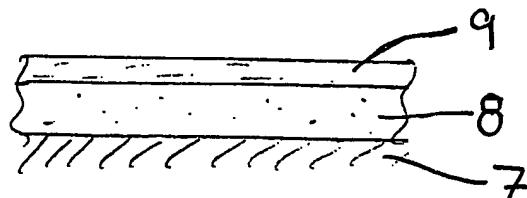
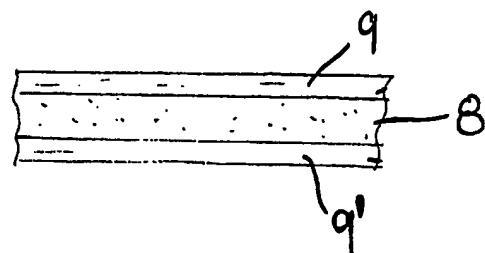
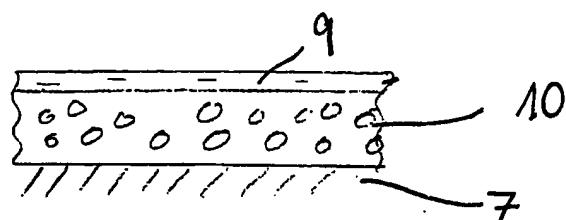
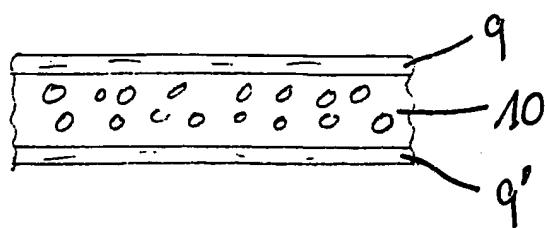
ABCDE

Fig. 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.